

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:

Daizo JITO et al.

Serial Number: Not Assigned

Examiner: Not Assigned

Filed: December 17, 2001

Art Unit: Not Assigned

For: METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY

CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Assistant Commissioner
for Patents
Washington, D.C. 20231

December 17, 2001

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No.2000-390867, filed December 22, 2000

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. § 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

In the event any fees are required, please charge our Deposit Account No. 111833.

Respectfully submitted,

KUBOVCIK & KUBOVCIK



Keiko Tanaka Kubovcik
Reg. No. 40,428

Atty. Case No. MAM-008
The Farragut Building
Suite 710
900 17th Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 887-9023
Fax: (202) 887-9093

KTK/cfm

11036 U.S. PTO
10/015774
12/17/01

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1036 U.S. PTO
10/015774
12/17/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年12月22日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-390867

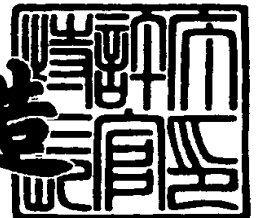
出 願 人
Applicant(s):

三洋電機株式会社

2001年11月16日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3100898

【書類名】 特許願

【整理番号】 NAA1001136

【提出日】 平成12年12月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/04

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

 【氏名】 地藤 大造

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

 【氏名】 樽井 久樹

【特許出願人】

 【識別番号】 000001889

 【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100095382

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 目次 誠

【選任した代理人】

 【識別番号】 100086597

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 宮▼崎▲ 主税

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 026402

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 二次電池用電極の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面処理層が形成された集電体上に活物質薄膜を堆積させて二次電池用電極を製造する方法であって、

前記活物質薄膜への前記集電体材料の拡散を高めるため、前記集電体表面をイオンビームまたはプラズマでエッチングして前記表面処理層の少なくとも一部を除去する工程と、

前記エッチング工程後の前記集電体表面上に前記活物質薄膜を堆積する工程とを備える二次電池用電極の製造方法。

【請求項 2】 前記イオンビームまたはプラズマが、アルゴンまたは水素のイオンビームまたはプラズマであることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池用電極の製造方法。

【請求項 3】 前記表面処理層が、防錆処理層または集電体の表面酸化膜であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の二次電池用電極の製造方法。

【請求項 4】 前記防錆処理層または前記表面酸化膜を、アルゴンまたは水素のイオンビームでエッチングすることを特徴とする請求項 3 に記載の二次電池用電極の製造方法。

【請求項 5】 前記エッチング工程及び前記活物質薄膜の堆積工程において、前記集電体の温度が 20～250℃の範囲内であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の二次電池用電極の製造方法。

【請求項 6】 前記エッチング工程及び前記活物質薄膜の堆積工程を同一の反応容器内で連続して行うことを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の二次電池用電極の製造方法。

【請求項 7】 前記活物質材料と前記集電体材料の金属間化合物が形成されない範囲で前記集電体材料の前記活物質薄膜への拡散が高められることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の二次電池用電極の製造方法。

【請求項 8】 前記活物質薄膜が Si を主成分とする薄膜であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の二次電池用電極の製造方法。

【請求項 9】 前記集電体の少なくとも表面部分が Cu またはその合金からなり、前記活物質薄膜に拡散する前記集電体材料が Cu であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の二次電池用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池などの二次電池用電極の製造方法に関するものであり、特に集電体上に活物質薄膜を堆積して製造する二次電池用電極の製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、研究開発が盛んに行われているリチウム二次電池は、用いられる電極により充放電電圧、充放電サイクル寿命特性、保存特性などの電池特性が大きく左右される。このことから、電極活物質を改善することにより、電池特性の向上が図られている。

【 0 0 0 3 】

負極活物質としてリチウム金属を用いると、重量当たり及び体積当たり共に高いエネルギー密度の電池を構成することができるが、充電時にリチウムがデンドライト状に析出し、内部短絡を引き起こすという問題があった。

【 0 0 0 4 】

これに対し、充電の際に電気化学的にリチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、錫などを電極として用いるリチウム二次電池が報告されている。これらのうち、特にシリコンは理論容量が大きく、高い容量を示す電池用負極として有望であり、これを負極とする種々の二次電池が提案されている（特開平 1 0 - 2 5 5 7 6 8 号公報）。しかしながら、この種の合金電極は、電極活物質である合金自体が充放電により微粉化し集電特性が悪化することから、十分なサイクル特性が得られていない。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本出願人は、CVD法やスパッタリング法により、銅箔の上に微結晶シリコン薄膜または非晶質シリコン薄膜を形成してこれを電極として用いることにより、4000mAh/g程度の高い容量を有し、かつ実用に十分に耐え得る良好なサイクル特性を有したリチウム二次電池が得られることを既に見い出している（特願平11-301646号など）。

【0006】

また、この電極においては、集電体である銅箔に対するシリコン薄膜の密着性が良好であることが必要であり、このような密着性は、銅箔からの銅元素がシリコン薄膜に拡散し固溶体を形成することによりもたらされるものであることを見い出している。また、シリコン薄膜への銅元素の拡散が多くなり、シリコンと銅の金属間化合物が形成されると、密着性が低下し、容量が低下することを見い出している。従って、このような電極の製造においては、集電体材料の活物質薄膜への拡散を制御することが重要となる。

【0007】

本発明の目的は、集電体材料の活物質薄膜への拡散を制御して、集電体に対する活物質薄膜の密着性が良好で、かつサイクル特性に優れた二次電池とすることができる二次電池用電極の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明に従う二次電池用電極の製造方法は、表面処理層が形成された集電体上に活物質薄膜を堆積させて二次電池用電極を製造する方法であり、活物質薄膜への集電体材料の拡散を高めるため、集電体表面をイオンビームまたはプラズマでエッチングして表面処理層の少なくとも一部を除去する工程と、エッチング工程後の集電体表面上に活物質薄膜を堆積する工程とを備えることを特徴としている。

【0009】

表面処理層の存在によって集電体材料の活物質薄膜への拡散が抑制されている場合、本発明に従えば、活物質薄膜への集電体材料の拡散を高めることができ、良好な密着性を得ることができる。

【0010】

リチウム二次電池などの二次電池の集電体としては、一般に銅箔などの金属箔が用いられている。金属箔の表面には、腐食を防止する目的で、一般に防錆処理が施されている。防錆処理としては、クロメート処理、シランカップリング処理、ベンゾトリアゾール処理などが知られている。また、そのような防錆処理が施されていない場合であっても、金属箔の表面には、酸化膜が形成されている場合がある。

【0011】

金属箔を集電体として用い、金属箔の上にCVD法やスパッタリング法などにより活物質薄膜を堆積させて二次電池用電極を形成する場合、高エネルギーの金属原子や分子が集電体の表面に衝突し、集電体の温度が上昇して、集電体中の成分が活物質薄膜に拡散することがわかっている。集電体材料が拡散した領域においては、集電体材料と活物質材料との固溶体が形成され、このような固溶体が形成された拡散領域の存在により、集電体と活物質薄膜との密着性が高められ、充放電サイクル特性が向上することがわかっている。

【0012】

集電体の表面に、上記のような防錆処理層や酸化膜が存在すると、集電体材料の活物質薄膜への拡散が抑制され、集電体と活物質薄膜との密着性が低下し、充放電時における膨張・収縮による応力のため、活物質薄膜が剥離し易くなる。本発明によれば、上述のように、集電体表面の防錆処理層や酸化膜を除去することができるので、活物質薄膜への集電体材料の拡散を高めて良好な密着性を得ることができる。

【0013】

また、集電体材料が過剰に活物質薄膜中に拡散すると、逆に集電体と活物質薄膜との密着性が低下する場合がある。例えば、集電体として銅箔を用い、その上に微結晶シリコン薄膜や非晶質シリコン薄膜を活物質薄膜として形成する場合、銅成分がシリコン薄膜中に過剰に拡散すると、金属間化合物が形成され、このような金属間化合物が形成されると、銅箔に対するシリコン薄膜の密着性が低下する場合がある。従って、このような場合には、活物質材料と集電体材料の金属間

化合物が形成されない範囲で、集電体材料の活物質薄膜への拡散が高められるように、表面処理層のエッチングの程度を調整することが好ましい。

【 0 0 1 4 】

また、エッチング工程及び活物質薄膜の堆積工程において、集電体の温度が高くなり過ぎ、集電体材料が過剰に拡散しないように、集電体の温度を制御することが好ましい。例えば、エッチング工程及び活物質薄膜の堆積工程において、集電体の温度が 2 0 ～ 2 5 0 ℃ の範囲内となるように制御することが好ましい。

【 0 0 1 5 】

また、本発明におけるエッチング工程及び活物質薄膜の堆積工程は、ともに減圧下で行うことが可能であるので、同一の反応容器内で行うことができる。従って、本発明においては、エッチング工程及び活物質薄膜の堆積工程を同一の反応容器内で連続して行うことが好ましい。これにより、二次電池用電極を効率的に製造することができる。

【 0 0 1 6 】

本発明において、集電体上に活物質薄膜を堆積する方法は、特に限定されるものではなく、CVD法、スパッタリング法、真空蒸着法、溶射法などの気相から薄膜を形成する方法が挙げられる。また、めっき法のように液相から薄膜を形成する方法を用いてもよい。

【 0 0 1 7 】

薄膜形成後、集電体材料の活物質薄膜への拡散が不十分な場合には、加熱処理を施してもよい。

活物質薄膜としてシリコン薄膜を用いる場合、シリコン薄膜に拡散し易い元素としては銅元素 (Cu) が挙げられる。従って、活物質薄膜としてシリコン薄膜を形成する場合、集電体としては、銅箔を用いることが好ましい。このような銅箔としては、圧延銅箔や電解銅箔が挙げられる。電解銅箔は、表面活性が高いため、シリコン薄膜中に銅が拡散し易いことがわかっている。また、表面粗さ R_a が大きいため、シリコン薄膜との界面の面積が大きくなり、この点からもシリコン薄膜との密着性を高めることができる。従って、銅箔を用いる場合は、電解銅箔を用いることが好ましい。

【0018】

また、金属箔の表面部分が銅またはその合金から形成された金属箔を用いてもよい。例えば、ニッケル箔などの金属箔の表面に銅層を形成し集電体として用いてもよい。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0020】

〔集電体のエッチング〕

クロメート処理液（無水クロム酸：3.0g/l、pH1.7、浴温25℃）に5秒間浸漬させてクロメート処理を行った厚み20 μ mの電解銅箔を集電体として用いた。この電解銅箔におけるクロメート被膜量は、0.02mg-Cr/dm²程度である。

【0021】

この集電体を、イオンガンが備えられたECRプラズマ発生装置内の直径約20cmのドラムの外周面上に固定し、ドラムを回転させながら、表1に示す条件で、集電体の上にアルゴンイオンビームを照射してエッチングし、実施例1～2の集電体を得た。なお、比較として、イオンビーム照射を行わない集電体を作製した（比較例1）。

【0022】

【表1】

	使用ガス、ガス流量 (sccm)	ECR電力 (W)	イオンビーム照射時間 (分)
実施例1	Ar, 40	300	10
実施例2	Ar, 40	300	20
比較例1	イオンビーム照射を行わない		

【 0 0 2 3 】

〔シリコン薄膜の形成〕

次に、同一装置内で、スパッタリング法により、各集電体の上に非晶質シリコン薄膜を形成した。薄膜形成条件としては、アルゴンガス流量：100 s c c m、高周波電力：350 Wとし、ターゲットとして単結晶シリコンを用いた。成膜時間は630分とし、厚み約6 μ mの非晶質シリコン薄膜を形成した。

【 0 0 2 4 】

形成されたシリコン薄膜の状態を観察し、その結果を表2に示した。

【 0 0 2 5 】

【表2】

	形成された薄膜の状態
実施例1	良好な密着性
実施例2	良好な密着性
比較例1	部分的に剥離

【 0 0 2 6 】

表2において、「良好な密着性」とは、成膜直後において、銅箔の上の全面がシリコン薄膜に覆われた状態であり、折り曲げてもシリコン薄膜の剥離が生じない状態を示している。また「部分的な剥離」とは、成膜直後において、あるいは折り曲げた際に、シリコン薄膜が剥離する状態を示している。

【 0 0 2 7 】

〔リチウム二次電池の作製〕

上記の実施例1～2及び比較例1の電極を負極として用い、以下のようにしてリチウム二次電池を作製した。

【 0 0 2 8 】

（正極の作製）

出発原料として、 Li_2CO_3 及び CoCO_3 を用いて $\text{Li} : \text{Co}$ の原子比が1 : 1となるように秤量して乳鉢で混合し、これを直径17 mmの金型でプレス

し加圧成形した後、空気中において800℃で24時間焼成し、 LiCoO_2 の焼成体を得た。これを乳鉢で平均粒子径20 μm となるまで粉碎した。

【0029】

得られた LiCoO_2 粉末が80重量部、導電材としてのアセチレンブラックが10重量部、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレンが10重量部となるように混合し、直径17mmの金型でプレスし加圧成形して、ペレット状の正極を作製した。

【0030】

(電解液の作製)

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、 LiPF_6 を1モル/リットル溶解して電解液を作製し、これを以下の電池の作製において用いた。

【0031】

(電池の作製)

図1は、作製したリチウム二次電池の断面模式図であり、正極1、負極2、セパレーター3、正極缶4、負極缶5、正極集電体6、負極集電体7及びポリプロピレン製の絶縁パッキング8などからなる。

【0032】

正極1及び負極2は、セパレーター3を介して対向している。これらは正極缶4及び負極缶5が形成する電池ケース内に収納されている。正極1は、正極集電体6を介して正極缶4に接続され、負極2は負極集電体7を介して負極缶5に接続され、二次電池としての充電及び放電が可能な構造となっている。

【0033】

〔充放電サイクル特性の評価〕

以上のようにして作製した各リチウム二次電池について、充放電サイクル特性を評価した。25℃において電流値100 μA で負極容量が2000 mAh/g となるまで充電した後放電し、これを1サイクルの充放電とし、各電池について10サイクルの充放電を行った。以下の式で定義される10サイクル目の充放電効率及び10サイクル後の容量維持率を求め、表3に示した。

【0034】

10サイクル目の充放電効率(%) = (10サイクル目の放電容量) / (10サイクル目の充電容量) × 100

10サイクル後の容量維持率(%) = (10サイクル目の放電容量) / (1サイクル目の放電容量) × 100

【0035】

【表3】

	10サイクル目の充放電効率 (%)	10サイクル後の容量維持率 (%)
実施例1	99.7	100.2
実施例2	99.8	97.6
比較例1	99.6	97.0

【0036】

表3に示す結果から明らかなように、本発明に従い製造された実施例1～2の電極を負極として用いたリチウム二次電池においては、良好な充放電サイクル特性が得られている。

【0037】

エッチング処理時間が長すぎると、集電体材料の拡散が過剰になり、特性が低下することがある。従って、好ましい処理時間は、20分程度またはそれ未満である。

【0038】

上記の実施例では、クロメート処理による防錆処理を施した銅箔に、本発明を適用しているが、本発明が適用される防錆処理は、上記のものに限定されるものではない。

【0039】

例えば、ベンゾトリアゾール系防錆処理剤水溶液($C_6H_5N_3$) (濃度250ppm)に銅箔を浸漬した後乾燥させると、銅箔の表面には、銅とベンゾトリアゾール系防錆処理剤とのキレート化合物が形成されるが、この防錆処理層の厚み

は 1 ～ 2 分子程度の厚みであり非常に薄いため、例えばイオンビーム照射により効率的に除去することができる。また、ペンソトリアゾール誘導体による防錆処理についても同様に適用することができる。

【 0 0 4 0 】

また、シランカップリング剤などのその他の有機系防錆剤による防錆処理に対しても適用することができる。シランカップリング剤は、一般に $X-Si(OR)_3$ の化学式で表される化合物であり、X はアミノ基、ビニル基、エポキシ基などの有機質と反応する基であり、OR はメトキシ基、エトキシ基などの加水分解可能な基である。従って、シランカップリング剤は、有機材料と無機材料とのバインダーの働きをする性質を持っている。このようなシランカップリング剤の水溶液に、銅箔を 5 秒間浸漬させた後乾燥させることにより防錆処理を施すことができる。このような防錆処理により形成される防錆処理層も、例えばイオンビーム照射により効果的に除去することができる。

【 0 0 4 1 】

【発明の効果】

本発明によれば、集電体材料の活物質薄膜への拡散を高めることができるので、集電体に対する活物質薄膜の密着性が良好で、かつサイクル特性に優れた二次電池用電極とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施例において作製したリチウム二次電池を示す断面図。

【符号の説明】

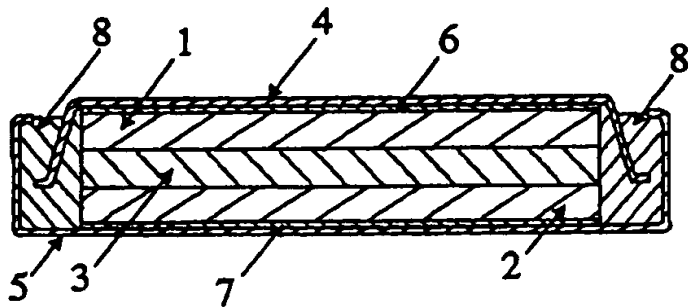
- 1 … 正極
- 2 … 負極
- 3 … セパレーター
- 4 … 正極缶
- 5 … 負極缶
- 6 … 正極集電体
- 7 … 負極集電体

特 2 0 0 0 - 3 9 0 8 6 7

8 … 絶縁パッキング

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 集電体材料の活物質薄膜への拡散を高め、集電体に対する活物質薄膜の密着性が良好で、かつサイクル特性に優れた二次電池用電極を得る。

【解決手段】 防錆処理層などの表面処理層が形成された集電体上に活物質薄膜を堆積させて二次電池用電極を製造する方法であり、活物質薄膜への集電体材料の拡散を高めるため、集電体表面をイオンビームまたはプラズマでエッチングして表面処理層の少なくとも一部を除去する工程と、エッチング工程後の集電体表面に活物質薄膜を堆積する工程とを備えることを特徴としている。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日	1993年10月20日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
氏 名	三洋電機株式会社